

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072496  
(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl. C30B 29/16  
H01F 10/12

(21)Application number : 11-247959 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
(22)Date of filing : 01.09.1999 (72)Inventor : YOSHIDA HIROSHI SATO KAZUNORI

## (54) FERROMAGNETIC P-TYPE SINGLE CRYSTAL OF ZINC OXIDE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a stable p-type single crystal having high ferromagnetic critical temperature by doping a p-type dopant to ZnO with a doped transition metal element Mn.

**SOLUTION:** This ferromagnetic p-type single crystal simultaneously contains a p-type dopant and an n-type dopant. The p-type dopant is C, N or an oxide thereof and the n-type dopant is B, Al, In, Ga, Zn, H and an oxide thereof. The single crystal is produced by simultaneously supplying the atomic p-type dopant and the atomic Mn to a substrate so as to be accumulated thereon when growing a single crystal zinc oxide thin film on the substrate by supplying an atomic gas from a Zn or Zn oxide solid source, and an activated oxygen to the substrate for a semiconductor in a thin film forming method. The concentration of the p-type dopant is regulated so as to be larger than the concentration of the n-type dopant. When doping the n-type dopant and the p-type dopant in a ration of 1:2, ZnO can be doped with the dopant in a high concentration of about 10<sup>19</sup>-10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-72496

(P2001-72496A)

(43)公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.  
C 30 B 29/16  
H 01 F 10/12

識別記号

F I  
C 30 B 29/16  
H 01 F 10/12テーマコード(参考)  
4 G 0 7 7  
5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-247959  
(22)出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1.)

(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 吉田 博  
兵庫県川西市大和東2-82-4

(72)発明者 佐藤 和則  
大阪府箕面市牧落5-2-36第一福和荘A  
-12

(74)代理人 100108671  
弁理士 西 義之

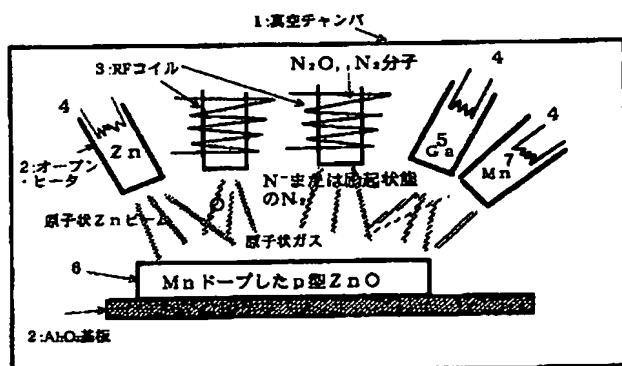
F ターム(参考) 4G077 AA03 AB05 BB07 DA01 DB01  
EB01 EB02  
5E049 AB09 AB10 BA22 BA23

## (54)【発明の名称】 強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 強磁性転移温度の高い単結晶 ZnO 薄膜の合成。

【構成】 遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛および遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。本発明の単結晶酸化亜鉛を、既に実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遷移金属元素Mnとp型ドーパントを含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛。

【請求項2】遷移金属元素Mnとn型ドーパントとp型ドーパントを含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛。

【請求項3】Zn固体ソースまたはZn酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状p型ドーパントと原子状Mnを同時に基板上に供給することを特徴とする請求項1記載の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

【請求項4】請求項3記載の方法において、p型ドーパントの濃度がn型ドーパントの濃度よりも大きくなるようにn型ドーパントをドーピングすることを特徴とする請求項2記載の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Mnをドープした強磁性p型単結晶酸化亜鉛(ZnO)およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は、半導性、光導電性、圧電性等を有し、圧電体材料やオプトエレクトロニクス材料への適用のための透明性と結晶軸配向性を有する酸化亜鉛をスパッタリング法やCVD法で製造する方法が知られている(特開平5-254991号公報)。また、原料酸化亜鉛にドーピング物質をドーピングして導電性または絶縁性透明酸化亜鉛を製造する方法も公知である(特開平5-70286号公報)。さらに、酸化亜鉛を主成分とする単結晶からなる圧電性半導体を製造する方法として水熱法が知られている(特開平6-279192号公報、特開平6-279193号公報等)。しかし、酸化亜鉛について、強磁性状態の実現の報告はこれまでみられない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】強磁性転移温度の高いMnをドープした単結晶ZnO薄膜が合成できれば、大量情報の伝達に必要な光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子材料を作成することができる。また、ZnOのバンドギャップは3.3eVと大きく、光を通す強磁性体の作製が可能になり、コヒーレントなスピニ状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製技術の大きな発展が期待される。

【0004】ZnOにMnをドープして、高い強磁性転移温度をもつ強磁性状態を実現するためには、ワイドギャップ半導体であるZnOにドープしたMnのスピニを強磁性的に揃えるための相互作用となるホール(p型キャリアー)を高濃度にドープする必要がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するためにp型ドーパントを単独またはp型ドーパントとn型ドーパントを同時にドーピングすることによる新しい価電子制御法を開発し、ZnOにドープしたMnのスピニを高濃度にドープしたホールの遍歴的な運動エネルギーによるエネルギー利得により、強磁的に揃えることに成功した。

【0006】すなわち、本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント(ホール)を含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛(ZnO)である

【0007】MnをドープしたZnOにp型ドーパントがドープされていると遍歴的なホールによる運動エネルギーの低下により、反強磁性や常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させる原理により、安定で強磁性臨界温度の高いp型単結晶酸化亜鉛が得られる。

【0008】さらに本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント(ホール)を含有しているp型の強磁性単結晶ZnOにおいて、Mn間の磁気的相互作用を強磁性体化するため、p型化を実現し大量の遍歴的ホールを増大させるため、n型ドーパントとp型ドーパントを同時に含有している強磁性p型単結晶ZnOである。

【0009】p型ドーパントは、C、N、またはこれらの酸化物(例えば、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>)の群から選択される1種または2種以上であり、n型ドーパントは、B、Al、In、Ga、Zn、またはH、およびこれらの酸化物(例えば、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO)の群から選択される1種または2種以上とすることができる。

【0010】MnはZnOに全率固溶するので、本発明の強磁性p型単結晶ZnOに含有されるMn濃度は、1~99モル%とすることができます。

【0011】本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、ホール濃度が $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>以上であり、低抵抗(1Ω·cm以下)単結晶ZnOである。ホール濃度が高濃度になることにより、ドープしたホールがMnイオン間を遍歴し、ホールの運動エネルギーの低下により強磁性状態がより安定化され、Mnイオン間に強磁性的な相互作用を誘起する。

【0012】本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、強磁性転移臨界温度が150K以上である。MnをZnOにドープする際、ウルツァイト構造を保ちつつ、Mnはイオン半径の大きさが近いZn位置を置換し、Zn<sup>2+</sup>がMn<sup>2+</sup>に置換され、Mnは電子スピニS=5/2をもつ高スピニ状態となり、Mn濃度を調整することにより強磁性的なスピニ間相互作用を制御することができる。

【0013】強磁性転移温度は、Mn濃度およびホール濃度の増加とともに増大するので、単結晶ZnO中のM

$n$ 濃度およびホール濃度を調整することにより、 $Mn$ 濃度とドープしたホール濃度により低温から高温まで目的にあわせて自在に強磁性転移温度を変えることが可能である。

【0014】また、本発明は、MOCVD法やMBE法などを用いた薄膜形成法において、 $Zn$ 固体ソースまたは $Zn$ 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状p型ドーパントと原子状 $Mn$ を同時に基板上に供給して、低温で積もらすことにより上記の強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0015】 $Zn$ 固体ソースまたは $Zn$ 酸化物固体ソースとしては純亜鉛粉末、 $ZnO$ 焼結体などを使用できる。

【0016】基板温度は、300°C～800°Cが好ましい。300°Cより低いと薄膜成長速度が極端に遅くなり、実用化に向かない。800°Cより高いと酸素抜けが激しくなり、欠陥が多くなるため、結晶性が悪くなるとともにドーピング効果が弱くなる。基板としては、シリコン単結晶基板、SiCを形成したシリコン単結晶基板、サファイア単結晶基板などを使用できる。基板としては $ZnO$ と同じ結晶構造、 $ZnO$ の格子定数とほとんど相違がないものが好ましい。これらの基板の間では、優劣の大きな相違はない。また、基板と薄膜との間にそれぞれの格子定数の中間の格子定数を有する酸化クロムや酸化チタンなどの層を介在させて結晶格子の不整合性を緩和してもよい。

【0017】さらに、本発明は、上記の製造方法において、強磁性を生ぜしめるためにp型ドーパントの濃度がn型ドーパントの濃度よりも大きくなるように、例えば、仕込み量における調整とその原子ガス圧の調整によりn型ドーパントをドーピングすることを特徴とする強磁性p型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0018】上記の製造方法において、単結晶酸化亜鉛中の $Mn$ 濃度およびp型ドーパント濃度（ホール濃度）を調整することにより、酸化亜鉛の強磁性転移温度を調整することができる。強磁性臨界温度は、 $Mn$ 濃度の増大とともに増加し、またドープしたホール濃度の増大とともに増加する。従って、 $Mn$ 濃度とホール濃度との二つの調整可能なパラメータにより強磁性転移温度を目的にあわせて調整することができる。

【0019】p型ドーパント、n型ドーパント、またはこれらの酸化物、 $Mn$ または $Mn$ 酸化物をドープする際、電子線によって電子励起して原子状にするために、ラジオ波、レーザー、X線、または電子線を用いることができる。

【0020】 $ZnO$ は、バンドギャップが3.3eVと大きいため透明であり、しかも励起子寿命がGaNなどよりも長く、紫外・青色レーザーや紫外・青色発光素子

の材料として注目されている。しかしながら、低抵抗のp型 $ZnO$ を作成することが低抵抗のn型と比較して単極性のため困難であった。

【0021】本発明では、例えば、n型のドーパントであるGa、Al、Inとp型のドーパントであるNを1:2の割合で同時ドーピングすることにより、N単独では $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>程度しかドーピングできない $ZnO$ を $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>～ $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>程度まで高濃度ドーピングできる。これらの過歴的なホールの運動エネルギーによりドープした $Mn$ の強磁性状態を基底状態に変え、強磁性状態をより安定化することができる。

#### 【0022】

【作用】 $ZnO$ 中にドープした $Mn$ の電子スピンは $S=5/2$ であり、 $Mn^{2+}$ (d5)の交換分裂(～3eV)は、結晶場分裂(～0.8eV)よりも大きく、高スピニン状態が実現している。これらの系にホールをドープすると、強磁性状態ではドープしたホールが $Mn$ 間をスピニンを反転することなく結晶の中を過歴し運動エネルギーの低下により強磁性状態が反強磁性状態よりも安定化する。

【0023】反強磁性状態ではドープしたホールが結晶の中を過歴するためにはスピニンを反転しなければならず、スピニンの反転に必要なエネルギーが大きく、交換相互作用による大きなエネルギーの増加が生じるため、過歴的なホールのドーピングにより $Mn$ の強磁性状態の方が反強磁性や常磁性状態よりも安定化させるための電子論的機構を提供する。

#### 【0024】

【実施例】以下、MBE法により基板上に強磁性p型単結晶 $ZnO$ 薄膜を形成する方法を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

##### 実施例1

図1に示すように、真空度 $10^{-8}$  Torrに維持された真空チャンバー1内に $Al_2O_3$ 基板2を設置し、この基板2に $Zn$ の原子状ガスとOの原子状ガスを供給し、 $ZnO$ 薄膜を基板2上に作製した。 $Zn$ 、 $Mn$ としては、純度99.9999%の固体ソースをヒータ加熱によって原子状にしたもの用いた。また、OとNは、 $O_2$ 、 $N_2$  O（または $N_2$ ）をRFラジカルセルにより活性化した純度99.9999%の原子状ガスを用いた。p型アクセプターとなるNは、RF(13.56MHz)励起型ラジカルビーム源によって発生させた窒素ラジカルであり、Ga、Mnは、分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射したり、また、単体セルを高温で原子状にしたもの用いた。図1には、そのためのRF（高周波）コイル3、ヒータ4、単体セル(Ga源)

5、単体セル( $Mn$ 源)7を示している。成膜中に、この基板2に向けて、n型ドーパントであるGaを分圧 $10^{-7}$  Torrで、さらにp型ドーパントである原子状Nを分圧 $5 \times 10^{-7}$  Torrで、また原子状Mnを $10^{-7}$

Torrで、同時に基板2上に流しながら、350°C、400°C、450°C、600°C、750°CでMnドープ強磁性p型単結晶ZnO薄膜6を結晶成長させた。

【0025】各結晶成長温度で得られた強磁性p型単結晶ZnO薄膜に対して、ホール濃度測定、SIMSによ\*

\*るMn濃度測定、また強磁性転移温度をSQUIDおよび帯磁率の測定で決定した結果を表1に示す。

#### 【0026】

【表1】

基板温度 (°C)	アクセプター濃度 (cm <sup>-3</sup> ) Ga, Nの同時ドーピング	Mn濃度 (モル%)	強磁性転移温度 (K)
350	4×10 <sup>18</sup>	5.2	150
400	5×10 <sup>18</sup>	8.0	289
450	6×10 <sup>19</sup>	12.4	389
600	8×10 <sup>20</sup>	25.3	520
750	8×10 <sup>21</sup>	34.5	780

【0027】表1に示される強磁性転移温度のMn濃度、アクセプター濃度、基板温度に対する依存性からわかるように、Mn濃度とp型キャリアー(ホール)濃度の高い方が強磁性転移温度(度K)は高く、Mn間の強磁性的相互作用はホール濃度により増大し、Mnスピン間の強磁性的相互作用もMn濃度の増加に従って増大することがわかる。

【0028】図2に、Mnを高濃度にドープした強磁性p型単結晶ZnOの電子状態密度を示す。多数派スピンと少数派スピンの交換分裂は約3eVであり、結晶場分裂は約0.8eVとなり、高スピン状態(S=5/2)が実現し、Mn位置における局在磁気モーメントはMn原子あたり4.8ボア・マグネットン(μ<sub>B</sub>)となっている。

【0029】

※【発明の効果】以上、説明したように、本発明のMnとp型ドーパント(ホール)を含有している新規な強磁性p型単結晶ZnO(酸化亜鉛)は、既に実現しているn型およびp型の透明電極ZnOや光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

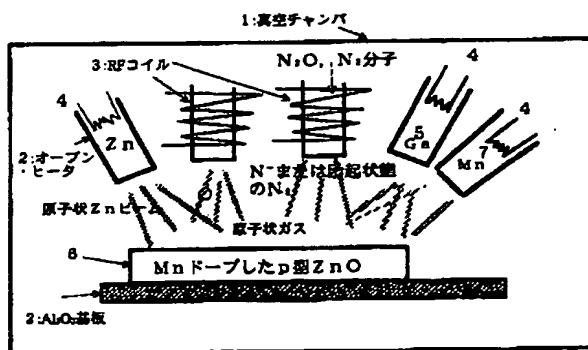
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Mnドープした強磁性p型単結晶ZnOをMBE法により製造する装置の概略構成を示す側面図である。

【図2】遷移金属元素Mn、ドナー元素Ga、アクセプター元素Nを同時ドーピングした強磁性p型ZnOの電子状態密度を示すグラフである。

※

【図1】



【図2】

